



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06013076 A**(43) Date of publication of application: **21.01.94**

(51) Int. Cl

H01M 4/32(21) Application number: **04193158**(22) Date of filing: **25.06.92**(71) Applicant: **JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD**(72) Inventor: **KAWAKAMI AKIHIRO
ITO YASUAKI
YASUDA HIDEO**(54) **NICKEL HYDROXYDE POSITIVE ELECTRODE PLATE FOR ALKALINE BATTERY AND ITS MANUFACTURE**

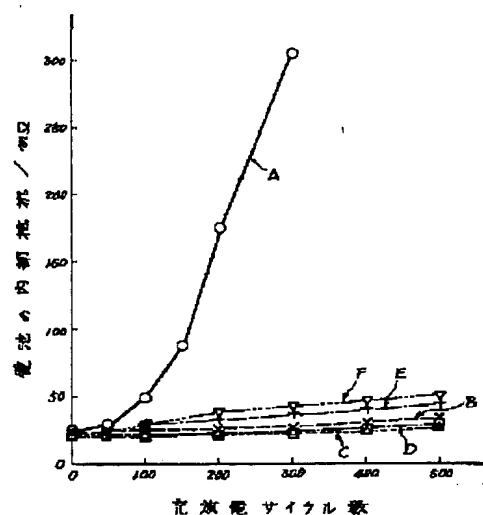
the cobalt content to be solid-dissolved in nickel hydroxide is set larger than the cobalt content of the nickel base.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

PURPOSE: To suppress electrode plate swelling in a nickel hydroxide positive electrode plate for alkaline battery by providing cobalt-contained nickel base, nickel hydroxide having cobalt solid solution formed thereon, and cadmium hydroxide never forming a solid solution with them.

CONSTITUTION: Carbonyl nickel powder, metal cobalt powder and methyl cellulose aqueous solution are kneaded together to form a slurry. This is applied to a nickel-plated punched plate, dried, and sintered in hydrogen atmosphere to form a nickel base having a porosity of about 85%. The base is dipped in sodium hydroxide aqueous solution. The resulting base is dipped in sodium hydroxide aqueous solution after sufficient washing with water and drying. Thereafter, washing with hot water and drying are conducted to complete a positive electrode plate. According to this constitution, the swelling of the positive electrode plate by charge and discharge is suppressed, and a long-lived and high energy density battery or quick charging battery can be provided. It is effective that



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-13076

(43)公開日 平成6年(1994)1月21日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 4/32

識別記号

庁内整理番号

8520-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-193158

(22)出願日 平成4年(1992)6月25日

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72)発明者 川上 明弘

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(72)発明者 伊藤 泰章

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(72)発明者 安田 秀雄

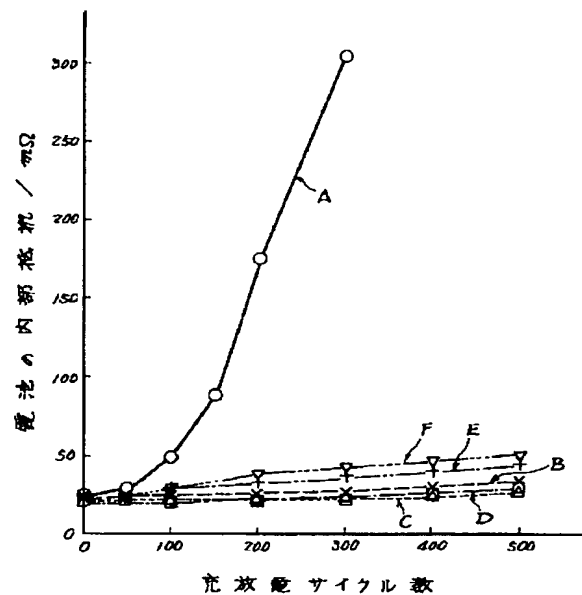
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(54)【発明の名称】 アルカリ電池用水酸化ニッケル正極板およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】充放電によるアルカリ電池用水酸化ニッケル正極板の膨潤を抑制し、長寿命の高エネルギー密度電池や急速充電用電池を提供する。

【構成】アルカリ電池用水酸化ニッケル正極板として、(1)コバルトを含有するニッケル基板、(2)コバルトと固溶体を形成した水酸化ニッケル、(3)ニッケルまたはコバルトと固溶体を形成しない水酸化カドミウムを備えた。



【特許請求の範囲】

【請求項1】コバルトを含有するニッケル基板と、コバルトと固溶体を形成した水酸化ニッケルと、ニッケルまたはコバルトと固溶体を形成しない水酸化カドミウムとを備えたアルカリ電池用水酸化ニッケル正極板。

【請求項2】水酸化ニッケルに固溶するコバルトの含有率がニッケル基板のコバルトの含有率よりも多いことを特徴とする請求項1記載のアルカリ電池用水酸化ニッケル正極板。

【請求項3】ニッケル基板の多孔度が85～98%であることを特徴とする請求項1または2記載のアルカリ電池用水酸化ニッケル正極板。

【請求項4】コバルトを含有するニッケル基板にコバルトと固溶体を形成した水酸化ニッケルを保持させたのち、カドミウムの含有率が10～80mol%のコバルトとカドミウムとの混合溶液を浸漬したのちアルカリ水溶液で処理し乾燥することを経験とするアルカリ電池用正極板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はコバルトを含有するニッケル基板、コバルトと固溶体を形成した水酸化ニッケルさらにニッケルあるいはコバルトと固溶体を形成しない水酸化カドミウムとを備えた正極板とその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の発展によって新しい高性能の二次電池の出現が期待されている。現在、電子機器の電源としては、ニッケル・カドミウム電池、ニッケル・亜鉛電池、ニッケル・水素化物電池のニッケル系電池および鉛電池が使用されている。これらの二次電池は、高容量化とならんで急速充電性能の向上が求められている。そのうち、ニッケル系二次電池は、正極板として水酸化ニッケル電極が使用されている。この正極板の電極反応は H^+ イオンの拡散であり、鉛電池の正極の電極反応のように溶解・析出機構でないことから、高価格であるが、長寿命で高性能の電極として使用されている。この電極を充電すると水酸化ニッケルはオキシ水酸化ニッケル ($NiOOH$) となる。このオキシ水酸化ニッケルは β 形と γ 形があるが、充電時に γ - $NiOOH$ が生成すると31%の体積膨張がおこり、さらに γ - $NiOOH$ の放電生成物である α - $NiOOH$ になると59%の膨張となる。近年、電池の高エネルギー密度化をはかるために、活物質を多く充填すると、電極の残留多孔度が小さくなり、活物質が膨張すると電極が厚くなり、セパレータの電解液が電極に移動して内部抵抗が増大するいわゆる「ドライアップ」現象が生じたり、電極が崩壊して短絡が発生することもある。さらに、充電時間の短縮が要求される用途、すなわち、急速充電をおこなう場合には、 γ - $NiOOH$ の生成がとくにおこりやすくなるために、その対策が必要になっ

てきた。

【0003】従来より、水酸化ニッケル活物質の利用効率を向上させる目的で、活物質に水酸化コバルトを添加する方法（例えば電気化学31,47(1936),特許公開公報50-132441）、また活物質をニッケル基板に充填したのち $Co(OH)_2$ を形成させる方法（例えば特許公報昭和57-005018） $\cdot Cd(OH)_2 - Ni(OH)_2$ の二元系を形成させる方法（例えば特許公報平2-39063, USP4603094(1984), 特許公報昭和56-36796) $\cdot Ni(OH)_2 - Co(OH)_2 - Cd(OH)_2$ の三元系を形成させる方法（例えば特許公報平3-20860, USP395686(1976)）等が提案されている。さらに、活物質の保持体である焼結ニッケル基板に金属コバルトを含有させる方法も提案されている（例えば特許公報昭和54-1010）。しかしながら γ - $NiOOH$ の生成の抑制の観点からは不充分であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ニッケル・カドミウム電池、ニッケル・亜鉛電池、ニッケル・水素化物電池のニッケル系電池は、高エネルギー密度化と急速充電化が求められている。しかしながら、高エネルギー密度電池や急速充電電池に使用される水酸化ニッケル正極板は充放電サイクルが進むと膨潤して厚くなりセパレータの電解液が電極に移動して内部抵抗が増大するドライアップ現象が生じて、電池寿命が短くなるという欠点があった。とくに、活物質保持体であるニッケル基板が85%以上のものを使用すると、基板の強度が弱いために、正極板の膨潤が大きくなるという課題がある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明はアルカリ電池用水酸化ニッケル正極板においてコバルトを含有するニッケル基板、コバルトと固溶体を形成した水酸化ニッケルさらにニッケルあるいはコバルトと固溶体を形成しない水酸化カドミウムとを備えることにより、充放電による正極板の膨潤を抑制し、長寿命の高エネルギー密度電池や急速充電電池を提供するものである。とくに、水酸化ニッケルに固溶するコバルトの含有率がニッケル基板のコバルトの含有率よりも多いと、より効果的である。また、本発明は、ニッケル基板の多孔度が85～98%のものを使用した高エネルギー密度の正極板の長寿命化がはかれる。その製造方法としては、コバルトを含有するニッケル基板にコバルトと固溶体を形成した水酸化ニッケルを保持させたのち、カドミウムの含有率が10～80mol%のコバルトとカドミウムとの混合溶液を浸漬したのちアルカリ水溶液で処理し乾燥することが簡易的である。

【0006】

【作用】水酸化ニッケル正極板の活物質利用率を向上させる手段としてニッケル多孔体等の活物質保持体に活物質を充填したのち、硝酸コバルトや硫酸コバルト等のコバルト水溶液を含浸したのち、水酸化ナトリウム等のア

ルカリ水溶液中で中和して活物質の表面に水酸化コバルトの層を形成させたのち充電して、導電性のオキシ水酸化コバルトの層に変化させる方法が一般的に使用されている。また、活物質として、水酸化コバルトを活物質に添加して水酸化ニッケルと固溶体を形成させたり、あるいは水酸化カドミウムを添加して、やはり固溶体を形成させることにより γ -NiOOHの生成を抑制して、利用率を向上させる手段も普遍的な技術として知られている。さらに、正極活物質である水酸化ニッケルのほかに固溶体を形成させない水酸化カドミウムを形成させる手段は、過放電対策として公知の手段である。

【0007】本発明は、高エネルギー密度電池や急速充電用電池に使用される水酸化ニッケル正極板は充放電サイクルが進むと膨潤して厚くなり、セパレータの電解液が電極に移動して内部抵抗が増大してドライアップ現象が生じ、電池寿命が短くなるという欠点の原因が、水酸化ニッケル活物質の充電生成物として γ -NiOOHが生成することにあるという従来から知られているもののほかに、活物質保持体として使用するニッケル多孔体が充放電によって酸化をうけて、水酸化ニッケルとなり、それが γ -NiOOHになるために、正極板が膨潤して厚くなり、セパレータの電解液が極板に移動することが大きな原因であることを見いだしたことに基づくものである。そして、その対策として活物質保持体のニッケルにコバルトを含有させ、さらに活物質の最適化と水酸化ニッケルや水酸化コバルトと固溶体を形成しない水酸化カドミウムを含有させることによって、基板の酸化で生成する水酸化ニッケルがさらに酸化されて γ -NiOOHになることを抑制する手段を提供するものである。

【0008】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例を用いて説明する。

【実施例1】カーボニルニッケル粉末と2wt%の金属コバルト粉末とを混合したのち、0.1wt%のメチルセルローズ水溶液と混練してスラリーにする。このスラリーをニッケルメッキした0.1mmの穿孔板に塗布したのち、ヒーターで乾燥してから水素の還元雰囲気中950℃で焼結して多孔度が85%の焼結ニッケル基板を製作した。つぎに、この焼結式ニッケル基板に硝酸コバルト2mo1%を含む5Mの硝酸ニッケル水溶液を80℃で含浸したのち、80℃の5Mの水酸化ナトリウム水溶液に浸漬する。その後、湯洗・乾燥するという操作を8回おこなったのち、最後に10mo1%のカドミウムを含む1.5Mの硝酸コバルト水溶液を含浸したのち、80℃の5Mの水酸化ナトリウム水溶液に浸漬する（以下この操作を「ポストコート」とよぶ）。その後、湯洗・乾燥して、理論容量が300mAh、寸法が0.8×14×52(mm)の本発明の正極板を製作した。

【0009】実施例1で金属コバルト粉末の含有率を0.1, 2, 3, 5, 10wt%と変えた正極板2枚と従来から公知の理論容量500mAh、寸法が0.7×15×52(mm)のカドミウム

負極板3枚を製作した。

【0010】つぎに、この正極板を0.12mmのポリアミド不織布セパレータで包んだのち、ヒートシールした。つづいて、正極板と負極板とを交互に積み重ねて極板群とした。この極板群と電解液として8.5Mの水酸化カリウム水溶液2.5mlを用いて公称容量が500mAhのニッケルメッキした鉄電槽を使用した角形ニッケル・カドミウム電池を製作した。外形寸法は67×16.5×8(mm)であり、電池には0.5ka/cm²で作動する安全弁を付けている。金属コバルトの含有率が0.1, 2, 3, 5, 10wt%の電池の符号をそれぞれA, B, C, D, E, Fとする。

【0011】これらの電池を25℃, 1Cで70分間充電したのち、0.5Cの電流で1.0Vまで放電するというサイクル試験をおこなった。サイクル経過にともなう内部抵抗の値の変化を図1に示す。同図より、金属コバルトの含有率が0%のものAは、充放電サイクルが300回程度になると、内部抵抗の値が300mΩにも達することがわかる。このように、内部抵抗の値が急上昇すると電池の放電容量も減少し、充電電圧も高くなった。一方、金属コバルトの含有率が1%以上のものB, C, D, E, Fは、内部抵抗の上昇が極端に少なくなっている。電池Aを解体して、電池のエレメントを調査したところ、セパレータの電解液は枯渇しており、正極板は厚く膨れていた。電池の重量減少は、ほとんどなかったことから、金属コバルトの含有率が0%のものはニッケル基板が酸化をうけて γ -NiOOHの生成がおこっていることを意味するものと考えられる。この γ -NiOOHの示成式は $K_{0.33}NiO_2 \cdot 0.67H_2O$ であり、電解液が正極に吸収されることを意味する。

【0012】金属コバルトの最適含有率は、焼結ニッケル基板の多孔度と活物質を充填したのちの残留多孔度によって異なる。実施例1で、残留多孔度が30%、金属コバルトの含有率が1, 2, 3wt%の正極板（それぞれG, H, Iとする）を製作し、電解液として8M KOH、対極としてニッケル板2枚を使用し、充電率が2Cで公称容量の200%を充電したのち、0.5Cで0V(Hg/HgO)まで放電し、さらに同じ条件で充電したのちの極板の厚さの変化を図2に示す。一般に電極の厚さの増加率が15%を越えると、電池の内部抵抗の値が上昇することが経験的に判明している。図から、極板の厚さの増加率を15%以下に設定するためにはニッケル基板の多孔度が80%の場合には、金属コバルトの含有率の値を1wt%、多孔度が85%の場合は2wt%、多孔度が90%の場合は3wt%以上の添加量が必要であることがわかる。

【0013】つぎに、金属コバルトの含有率が2%、多孔度が80%のニッケル基板に硝酸コバルト6mo1%を含む5Mの硝酸ニッケル水溶液を80℃で含浸したのち、80℃の5Mの水酸化ナトリウム水溶液に浸漬する。その後、湯洗・乾燥するという操作を8回行った後、ポストコートとして0.5, 10, 20, 30, 60, 70, 80mo1%のカドミウムを含む1.5Mの硝酸コバルト水溶液を含浸したのち、80℃の5Mの水酸

10

20

30

40

50

(4)

6

5
化ナトリウム水溶液に浸漬する。その後、湯洗・乾燥して、理論容量が300mAh、寸法が0.8×14×52(mm)の本発明の正極板を製作した。

【0014】これらの正極板を電解液として8MKOH、対極としてニッケル板2枚を使用し、充電率が2Cで公称容量の200%を充電したのち、0.5Cで0V(Hg/HgO)まで放電し、さらに同じ条件で充電したのち、湯洗してから乾燥させて、活物質のX線回折分析をおこなった。 γ -NiOOHの生成量を γ -NiOOH(003)のピーク/(β -NiOOH(001)のピーク+ γ -NiOOH(003)のピーク)からもとめ図3に示す。図からポストコートのカドミウム含有率が10mo1%以上になると γ -NiOOHの生成が抑制され、とくに50mo1%以上になるとその生成量は少なくなることがわかる。実用的にはカドミウムの含有率は10~80mo1%がよい。ポストコートでコバルトの含有液とカドミウムの含有液とを別々にしても同様な効果が得られたが、コバルトとカドミウムの混合溶液を使用した方がプロセスが一回で良く、簡便である。

【0015】つぎに、これらの正極板2枚と従来から公知の理論容量が500mAhで、寸法が0.7×15×52(mm)のカドミウム負極板3枚を製作した。

【0016】そして、この正極板を0.12mmのポリアミド不織布セパレータで包んだのち、ヒートシールした。つづいて、正極板と負極板とを交互に積み重ねて極板群とした。この極板群と電解液として8.5Mの水酸化カリウム水溶液2.5mlを用いて公称容量が500mAhのニッケルメッキした鉄電槽を使用した角形ニッケル・カドミウム電池を製作した。外形寸法は67×16.5×8(mm)であり、電池には0.5kA/cm²で作動する安全弁をつけている。ポストコートのカドミウム含有率が2.5, 10, 15mo1%の正極板を使用した電池をJ, K, L, Mとする。この電池を1Cで1.2時間充電したのち、0.2Cで0.5Vまで放電するというサイクル試験をおこなった場合の容量推移を図4に示す。図からカドミウムの含有率が2mo1%(J), 5mo1%(K)のものは、充放電サイクル数が600回を越えると放電容量が低下するが、カドミウムの含有率が10mo1%(L)および15mo1%(M)の本発明による電池の容量は安定して良好であることがわかる。

【0017】このように、カドミウムの含有率が10mo1%以上になると、充放電サイクル寿命が良くなるのは活物質およびニッケル基板のニッケルが酸化をうけて生成する水酸化ニッケルが、充放電サイクル経過とともに、充電時に γ -NiOOHになりにくい状態に変化するためによるものと考えられる。その機構は、つぎのように考えられ

る。すなわち、ポストコート液のカドミウムの含有率が10mo1%以上になると中和工程で生成する水酸化物は、水酸化コバルトと固溶体を形成する水酸化コバルトのほか、固溶体を形成しない水酸化カドミウムが生成する。水酸化ニッケルが充電時に γ -NiOOHになり、その放電生成物は α -Ni(OH)₂となるが、この α -Ni(OH)₂がアルカリ水溶液中で溶解して β -Ni(OH)₂に相変化する。その際に固溶体を形成しない水酸化カドミウムが活物質中に固溶体として結晶中に取り込まれる。すると、つづく充電においては、 γ -Ni(OH)₂の生成が抑制され極板の膨潤が少なくなり、長寿命となるものと考えられる。なお、ニッケル基板のコバルトの含有率と水酸化ニッケルに固溶するコバルトの含有率との関係は、水酸化ニッケルに固溶するコバルトの含有率がニッケル基板のコバルトの含有率よりも多い方がよかった。これは、ニッケル基板の酸化によって生成する水酸化ニッケルに含まれるコバルトの量が多いと活物質よりも活性なものとなり、放電時にはバルクの活物質よりも優先的に放電され、その放電生成物が抵抗となって正極の放電性能を低下させるものと考えられる。

【0018】

【発明の効果】以上述べたように、アルカリ電池用水酸化ニッケル正極板においてコバルトを含有するニッケル基板、コバルトと固溶体を形成した水酸化ニッケルさらにニッケルあるいはコバルトと固溶体を形成しない水酸化カドミウムとを備えることにより、充放電による正極板の膨潤を抑制し、長寿命の高エネルギー密度電池や急速充電用電池を提供するものである。とくに、水酸化ニッケルに固溶するコバルトの含有率がニッケル基板のコバルトの含有率よりも多いと、より効果的である。また、本発明は、ニッケル基板の多孔度が85~98%のものを使用した高エネルギー密度の正極板の長寿命化が図れる。

【図面の簡単な説明】

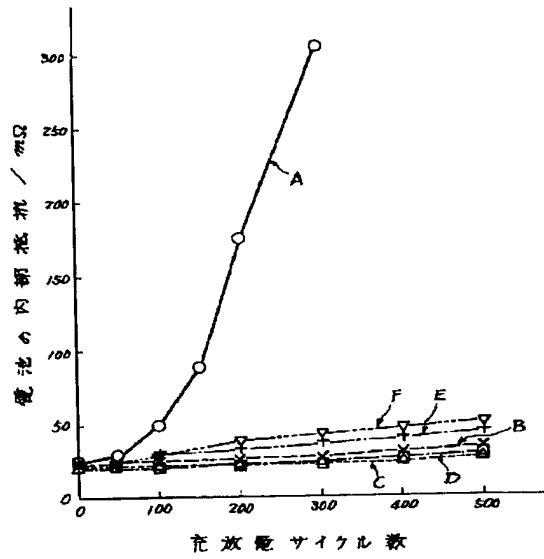
【図1】従来の電池と本発明による正極板を使用した密閉形ニッケル・カドミウム電池の充放電サイクル経過にともなう電池の内部抵抗の変化を比較した図。

【図2】本発明の正極板の極板厚さの増加率と基板の多孔度との関係を示した図。

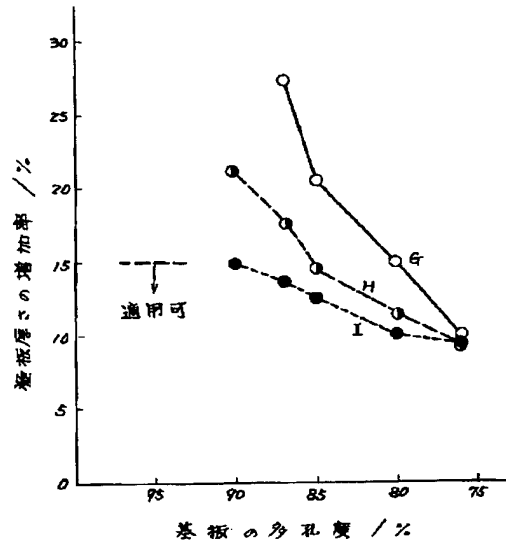
【図3】充電状態の γ -NiOOHの生成状態とカドミウムの含有率との関係を示した図。

【図4】本発明による正極板を使用した密閉形ニッケル・カドミウム電池と従来の電池の充放電サイクルにともなう容量保持率を比較した図。

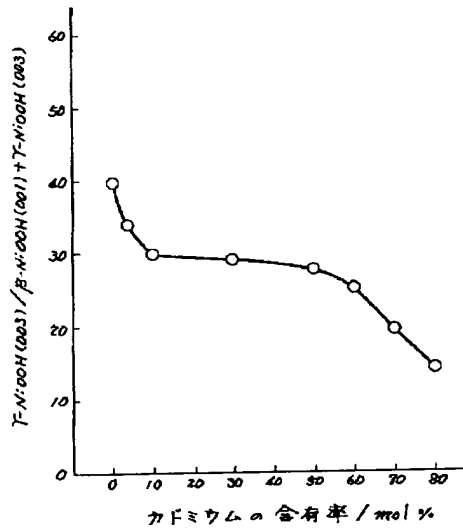
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

